

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



# BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-112460

⑮ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月14日

H 01 M 10/40

A

8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池

⑰ 特 願 平2-228083

⑱ 出 願 平2(1990)8月31日

⑲ 発 明 者 佐 藤 健 児 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
 ⑲ 発 明 者 野 口 実 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
 ⑲ 発 明 者 出 町 敦 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
 ⑲ 発 明 者 宮 下 公 一 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
 ⑳ 出 願 人 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山2丁目1番1号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

リチウム二次電池

### 2. 特許請求の範囲

(1) シート状の高分子架橋体に電解質を含浸させてなるゲル状電解質を、リチウムまたはリチウム合金からなる負極活物質と、正極活物質との間に介在させたことを特徴とするリチウム二次電池。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とするリチウム二次電池に関する。

(従来の技術)

従来のリチウム二次電池としては、例えばシート状の正負極間に、①セパレータと電解質溶液を介在させたもの、あるいは②ポリエチレンオキシドとリチウム塩との複合体などの固体電解質を介在させたものなどが知られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記①の場合では、薄型かつ大

面積(例えば、単位セルが1mm程度、面積が30cm×30cm以上)の積層型電池を作製する際、電解質溶液の注液プロセスが困難となり、また活物質の脱落やデンドライトの析出によりサイクル寿命が短くなってしまうという問題を有している。

また、前記②の場合では、固体電解質の導電率が10<sup>-4</sup>S・cm以下と小さいうえに、電極と固体電解質との密着性を保つことが困難なため、界面インピーダンスが大きくなって分極の増大を招くという問題点を有している。

本発明は、以上のような従来の技術的課題を背景になされたものであり、薄型かつ大面積の積層型リチウム電池の作製を容易にするとともに、活物質の脱落やデンドライトの析出を防止してサイクル寿命を向上させ、しかも電極と電解質の密着性を良好にして、電解質溶液なみの界面インピーダンスを得ることが可能なリチウム二次電池を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、シート状の高分子架橋体に電解質を

含浸させてなるゲル状電解質を、リチウムまたはリチウム合金からなる負極活物質と、正極活物質との間に介在させたことを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

本発明で使用されるシート状の高分子架橋体としては、後述の比較的極性の大きい溶媒と親和性のある極性基を有し、該溶媒で膨潤するものであればよく、例えばポリウレタン系やポリアクリロニトリル系などが挙げられる。ポリウレタン系の場合、原料であるポリオールの平均分子量は、1,500~4,000程度が好ましく、ジイソシアネートとしては、芳香族系のTDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）などが好ましいが、ジイソシアネートも用いることができる。

この高分子架橋体の具体例としては、三官能性ポリプロピレングリコールとTDIまたはMDIとの反応によって得られるエーテル系ポリウレタン、三官能性ポリエチレングリコールとTDIまたはMDIとの反応によって得られるエーテル系ポリウレタン、液状アクリロニトリルループタジエ

ンゴムを三官能性イソシアネートにより末端架橋させたものなどが挙げられるが、これに限定されない。

また、本発明の二次電池に使用する電解質としては、正極活物質および負極活物質に対して化学的に安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質と電気化学反応をするために移動できる非水物質であればどのようなものでも使用でき、特にカチオンとアニオンとの組み合わせによりなる化合物であって、カチオンとしては $\text{Li}^+$ 、またアニオンの例としては $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ のようなVb族元素のハロゲン族元素とのハロゲン化物アニオン、 $\text{I}^-$ （ $\text{I}_3^-$ ）、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ のようなハロゲンアニオン、 $\text{ClO}_4^-$ のような過塩素酸アニオン、 $\text{HF}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SCN}^-$ などのアニオンを有する化合物などを挙げることができるが、必ずしもこれらのアニオンに限定されるものではない。

このようなカチオン、アニオンをもつリチウム塩の具体例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、

$\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiHF}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ などが挙げられる。これらのうちでは、特に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ が好ましい。

なお、前記電解質は、溶媒により溶解された状態で使用され、この溶媒は特に限定されないが、比較的極性の大きい溶媒が良好に用いられる。

具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグライム類、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン類、トリエチルホスフェートなどのリン酸エステル類、ホウ酸トリエチルなどのホウ酸エステル類、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチ

ルアセトアミドなどのアミド類、硫酸ジメチル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、ジクロロエタンなどの1種または2種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソランおよび $\gamma$ -ブチロラクトンから選ばれた1種または2種以上の混合溶媒が好適である。

そして、前述したシート状の高分子架橋体に、この電解質を含浸させることによって高分子架橋体が膨潤してゲル状電解質となり、正負極間にこのゲル状電解質を介在させることで本発明のリチウム二次電池が構成される。

以下、本発明のリチウム二次電池を図面を参照してさらに詳細に説明する。

すなわち、本発明のリチウム二次電池は、第1図に示すようにリチウム合金負極2と正極活物質4との間に、シート状の高分子架橋体に電解質を含浸させてなるゲル状電界質3を介在させ、集電

体とケースを兼ねたステンレス板1で挟み、封止材5で密封したものである。

前記正極4に使用される正極活物質としては、リチウム含有五酸化バナジウム、リチウム含有二酸化マンガンなどの焼成体粒子を使用することができる。

前記負極2に使用される負極活物質としては、例えばリチウムまたはリチウムを吸蔵、放出可能なリチウム合金が用いられる。この場合、リチウム合金としては、リチウムを含むⅡa、Ⅱb、Ⅲb、Ⅳb、Ⅴb族の金属またはその2種以上の合金が使用可能であるが、特にリチウムを含むAl、In、Sn、Pb、Bi、Cd、Znまたはこれらの2種以上の合金が好ましい。

以上説明してきたように、本発明のリチウム二次電池では、ゲル状電解質が成型体であるため、薄型、大面積のリチウム二次電池を作製する場合であっても組立てが容易となり、またゲル状電解質は弾性体であるため、圧迫効果を有して電極と電解質の密着性を良好にするとともに、活物質の

脱落やデンドライトの析出を防止してサイクル寿命を向上させ、さらにゲル状であることから電解質の表面は濡れた状態になっており、従って電極と電解質との接触は溶液と同様に良好となり、電解質溶液なみの界面インピーダンスを得ることが可能となる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は必ずしもこの実施例に限定されない。

#### 実施例1

正極としてSUS板上に形成した五酸化バナジウム、負極としてリチウム箔を使用した。

また、電解質として、3官能性ポリプロピレングリコール(平均分子量4,000)を、1.1当量のMDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)とオクチル酸スズおよびDABCO(1,4-ジアザビスクロ(2,2,2)-オクタン)との触媒存在下で、架橋重合させてシート状に成型したものを、LiClO<sub>4</sub>のPC(プロピレンカーボネート):DME(ジメトキシエタン)溶液

(1モル)に1時間浸漬させ、ゲル化したものを使用した(電極面積16cm<sup>2</sup>)。

次に、正極、電解質、負極の順に積層してテフロン板で挟み、ねじで圧をかけた状態で充放電挙動を観察した。その結果を第2図に示す。

第2図から明らかなように、本実施例のリチウム電池が二次電池として機能することを確認できた。なお、第3図に、本実施例のリチウム二次電池におけるリチウム負極とゲル状電解質との間の界面インピーダンスを第4図に、シート状の正負極両間に電解質としてセパレータと電解質溶液を介在させた従来のリチウム二次電池におけるリチウム負極と電解質との間の界面インピーダンスを示す。第3図および第4図から明らかなように、本実施例のリチウム二次電池は、電解質溶液を使用した場合の界面インピーダンスとはほぼ同等であることが確認された。

(発明の効果)

本発明は、以上のように構成されているため、薄型かつ大面積の積層型リチウム電池の作製を容

易にするとともに、活物質の脱落やデンドライトの析出を防止してサイクル特性を良好とし、しかも電極と電解質の密着性を良好にして、電解質溶液なみの界面インピーダンスを得ることが可能なリチウム二次電池を提供することができる。

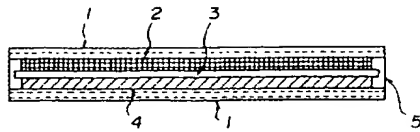
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のリチウム二次電池の断面図、第2図は本発明の実施例であるリチウム二次電池の充放電挙動を示すグラフ図、第3図は本実施例のリチウム二次電池におけるリチウム負極とゲル状電解質との間の界面インピーダンスを示すグラフ図、第4図はシート状の正負極両間に電解質としてセパレータと電解質溶液を介在させた従来のリチウム二次電池におけるリチウム負極と電解質との間の界面インピーダンスを示すグラフ図である。

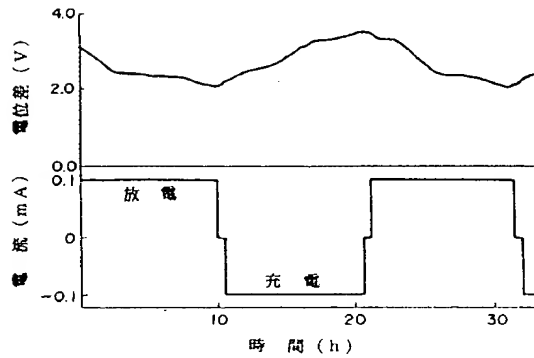
1: ステンレス基板、2: 負極、3: ゲル状電解質、4: 正極活物質、5: 封止材。

特許出願人 本田技研工業株式会社  
代理人 弁理士 白井重隆

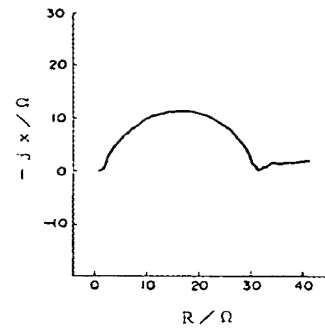
第 1 図



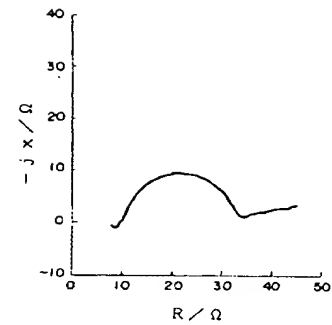
第 2 図



第 3 図



第 4 図



# 手続補正書 (自発)

平成 2 年 10 月 5 日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 2 2 8 0 8 3 号

## 2. 発明の名称

リチウム二次電池

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

名称 (532) 本田技研工業株式会社

代表者 川本 信彦

## 4. 代理人 郵便番号 105

住所 東京都港区虎の門 1 丁目 2 5 番 1 1 号

進藤ビル 2 階

電話 03 (580) 5908

氏名 (8522) 弁理士 白 井 重 隆

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容

(1) 明細書第 3 頁第 12 ～ 14 行の「TDI . . .  
. . . 用いることができる。」を「TDI (トル  
エンジイソシアネート、MDI (ジフェニルメタ  
ンジイソシアネート) などが好ましいが、脂肪族  
系のジイソシアネートも用いることができる。」  
に補正する。

以上

